

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 119-042

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 04 773 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 04 773

⑫

Aktenzeichen:

P 24 04 773.2

⑬

Anmeldetag:

1. 2. 74

⑭

Offenlegungstag:

21. 8. 75

③⑩

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder:

Fuchs, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Platz, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim;  
Vogt, Volker, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DI 24 04 773 A1

Unser Zeichen: O.Z. 30 368 M/Wn

6700 Ludwigshafen, 31.1.1974

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Mono-, Di- und/oder Polyisocyanaten aus Phosgen und primären Aminen, wobei man die Ausgangsstoffe lösungsmittelfrei mischt und gleichzeitig auf eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$  zerkleinert und die erhaltene Suspension aus Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid in Phosgen in die entsprechenden Isocyanate überführt.

Die Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit primäre Aminogruppen gebunden enthaltenden organischen Verbindungen in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck ist bekannt. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß zur Gewinnung der Isocyanate große Lösungsmittelmengen abgetrennt werden müssen. Außerdem bilden fast sämtliche Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen der Phosgenierung zumindest in kleinen Mengen Nebenprodukte, die sich störend auf den Reaktionsablauf auswirken, die Reinigung der Isocyanate erschweren und das Herstellungsverfahren durch Lösungsmittelverluste in finanzieller und umweltschädlicher Weise belasten können.

Zur Herstellung von Isocyanaten wurde ferner vorgeschlagen, primäre Amine mit Phosgen in flüssiger Phase bei Temperaturen über 180°C und hohen Drücken umzusetzen. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß bei der Umsetzung von heißem gasförmigem Phosgen mit hochoberhitztem flüssigem Amin in Abwesenheit eines Lösungsmittels die Isocyanate nur in schlechten Ausbeuten erhalten werden. So beträgt beispielsweise die Ausbeute an Phenylisocyanat 95 %, wenn die Umsetzung in Gegenwart

von Lösungsmittel durchgeführt wird, während sie bei lösungsmittelfreier Herstellung auf 65 % absinkt.

Es ist ferner bekannt, Polyisocyanate in zwei Verfahrensstufen herzustellen. Hierbei wird in der ersten Reaktionsstufe das primäre Amin mit einem Überschuß an Phosgen in einem geschlossenen Reaktor bei 10 bis 30°C gemischt und danach das Reaktionsgemisch in einer zweiten Stufe bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C bei erhöhtem Druck in Polyisocyanate übergeführt, wobei der entstehende Chlorwasserstoff kontinuierlich aus der Reaktionsmischung abgetrennt wird. Stellt man Polyisocyanate analog den Angaben dieses Verfahrens her und mischt hierzu die Ausgangskomponenten mit einem üblichen Rührer bei Temperaturen unter 30°C in Abwesenheit eines Lösungsmittels, so erhält man die Produkte nur in für großtechnische Verfahren schlechten Ausbeuten, da das feste, in Phosgen unlösliche Amin mit diesem an der Oberfläche sofort ein in flüssigem Phosgen ebenfalls unlösliches Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid bildet. Unter der festen Oberfläche befindet sich jedoch noch freies Amin, das insbesondere bei hohen Temperaturen mit Carbaminsäurechlorid zu Harnstoff umgesetzt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, organische Polyisocyanate aus primären Aminen und Phosgen in Abwesenheit von Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten herzustellen.

Es wurde gefunden, daß Mono-, Di- und/oder Polyisocyanate aus organischen primären Aminen und Phosgen in hohen Ausbeuten erhalten werden, wenn man die primären Amine mit mindestens 3 Mol Phosgen pro Aminogruppe in Abwesenheit eines Lösungsmittels mischt, wobei die Reaktionsmischung gleichzeitig auf eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$  zerkleinert wird und die erhaltene Suspension aus Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid in Phosgen bei Temperaturen von 100 bis 180°C und Drücken von 14 bis 55 bar in die entsprechenden Isocyanate überführt.

Zur Herstellung der Mono-, Di- und/oder Polyisocyanate eignen sich zahlreiche araliphatische, cycloaliphatische und vorzugs-

weise aliphatische und aromatische Verbindungen, die mindestens eine primäre Aminogruppe im Molekül gebunden enthalten. Vorzugsweise verwendet werden die technisch bedeutungsvollen primären Di- und Polyamine. Im einzelnen seien beispielsweise genannt: cycloaliphatische Monoamine mit 5 bis 12, vorzugsweise 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylrest, wie Cyclohexylamin und Cyclooctylamin, und vorzugsweise cycloaliphatische Diamine mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen, wie Cyclohexylen-diamin, 4,4'-, 4,2'- und/oder 2,2'-Diaminodicyclohexylmethan; aliphatische Monoamine mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methylamin, Äthylamin, Butylamin und Octylamin, und vorzugsweise aliphatische Diamine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Diaminobutan und vorzugsweise 1,6-Diaminohexan; aromatische Monoamine mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Anilin, Benzylamin, Toluidin und Naphthylamin, und vorzugsweise aromatische Diamine mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Phenylendiamin, Naphthylendiamin, Fluorendiamin, Diphenyldiamin, Anthracendiamin und vorzugsweise 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diaminodiphenylmethan, und aromatische Polyisocyanate, wie 2,4,6-Triaminotoluol und Mischungen aus Polyphenyl-polymethylen-polyaminen. Die Mono-, Di- und Polyamine können einzeln oder als Gemische phosgeniert werden. Anstelle der freien Amine können auch die Salze der Amine mit flüchtigen Säuren, beispielsweise deren Hydrochloride, oder Mischungen aus den freien Aminen und deren Salze mit flüchtigen Säuren eingesetzt werden. Da bei der Reaktion des Phosgens mit der primären Aminogruppe als flüchtiges Nebenprodukt Chlorwasserstoff in dem Maß entsteht, wie die Isocyanatgruppe gebildet wird, werden Aminhydrochloride als bevorzugte Salze verwendet. Zweckmäßigerweise wird jedoch die Verwendung der freien Amine bevorzugt, da sich die Herstellung der Aminsalze erübrigt und weniger flüchtige Säuren, beispielsweise Chlorwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden müssen.

Als andere Ausgangskomponente wird Phosgen verwendet. Da die Phosgenierung in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt wird, wird zweckmäßigerweise das Phosgen im Überschuß ange-

wandt. Vorteilhafterweise wird das Phosgen in solchen Mengen verwendet, daß pro Aminogruppe des organischenamins mindestens 3, vorzugsweise 4 bis 8 Mol Phosgen in der Reaktionsmischung vorliegen.

Die Herstellung der Mono-, Di- und/oder Polyisocyanate erfolgt in zwei Reaktionsstufen.

In der ersten Reaktionsstufe werden die Ausgangsstoffe, nämlich die primären Amine und das Phosgen bei Temperaturen von  $-30^{\circ}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von 0 bis  $50^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck oder vorzugsweise bei erhöhtem Druck, insbesondere bei Drücken von 14 bis 55 bar oder geringfügig darüber gemischt, wobei die Reaktionsmischung gleichzeitig auf eine mittlere Teilchengröße von 1 bis  $100\mu$ , vorzugsweise von 1 bis  $50\mu$  zerkleinert wird. Zweckmäßigerweise wird hierbei das primäre Amin in Form einer Flüssigkeit, einer Schmelze oder gegebenenfalls als Pulver dem flüssigen Phosgen einverleibt. Da die Umsetzung zwischen den primären Aminen und dem Phosgen vorwiegend an der Teilchenoberfläche in heterogener Phase stattfindet, müssen die Ausgangsstoffe intensiv gemischt und das augenblicklich entstehende Reaktionsgemisch aus Amin, Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid möglichst rasch fein zerkleinert und in Phosgen suspendiert werden, um eine Harnstoffbildung aus Carbaminsäurechlorid und freiem nicht umgesetztem Amin zu verhindern.

Das Mischen und gleichzeitige Zerkleinern wird in Vorrichtungen durchgeführt, wie sie üblicherweise zur Zerkleinerung bzw. Oberflächenbildung von Feststoffen und Herstellung von Feststoffsuspensionen verwendet werden. Genannt seien beispielsweise Supratonmaschinen (Fa. Deutsche Supraton, Düsseldorf), Turraxgeräte (Fa. Janke & Kunkel KG, Staufen) oder Tornados (Fa. Emmendinger Maschinenfabrik GmbH, Emmendingen). Vorzüglich geeignet und vorzugsweise verwendet werden Mahlgeräte, wobei die Zerkleinerung bei Energiedichten von über  $5\text{ kW/m}^3$  Mahlvolumen, vorzugsweise von 10 bis  $1000\text{ kW/m}^3$  Mahlvolumen durchgeführt wird. Der Misch- und Zerkleinerungsprozeß wird solange fortgesetzt, bis sämtliche primäre Amine in

Carbaminsäurechloride und Aminhydrochloride übergeführt sind. Die Korngröße bleibt hierbei - nach einer gewissen Reaktionszeit - im Mittel konstant. Die Verweilzeiten in dieser Reaktionsstufe sind stark abhängig von der Reaktivität des verwendeten Amins und dem Wirkungsgrad der Misch- und Zerkleinerungsvorrichtung und können zwischen einer Sekunde und 3 Stunden betragen. Vorzugsweise genügen jedoch Verweilzeiten von einer Sekunde bis 30 Minuten, um einen quantitativen Umsatz des Amins in Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid ohne erkennbare Bildung von Nebenprodukten zu erzielen.

Durch die Verwendung einer Misch- und Zerkleinerungsvorrichtung mit Kreislaufführung der Reaktionsmischung, beispielsweise einer Mahlpumpe mit Kreislaufführung, kann die Reaktionsstufe kontinuierlich ausgebildet werden. Bei größeren Durchsätzen werden zweckmäßig mehrere Misch- und Zerkleinerungsvorrichtungen in Reihe oder gegebenenfalls parallel geschaltet und einzeln oder gemeinsam mit der Amin-Phosgenmischung beaufschlagt.

Die so gebildete aminfreie Suspension aus Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid in Phosgen wird in die zweite Reaktionsstufe übergeführt.

In der zweiten Reaktionsstufe wird die Umsetzung von Aminhydrochlorid mit Phosgen zu Carbaminsäurechlorid und dessen Zersetzung in Isocyanat und Chlorwasserstoff, zweckmäßigerweise in einem Druckgefäß bei Temperaturen von 100 bis 180°C, vorzugsweise von 120 bis 160°C durchgeführt. Um eine flüssige Phosgenphase zu erhalten, zersetzt man die Reaktionsmischung unter Druck bei 14 bis 55 bar, vorzugsweise zwischen 21 und 41 bar.

Die Phosgenierung des Aminhydrochlorids und die Zersetzung des Carbaminsäurechlorids kann in hierfür bekannten Reaktionsgefäßen durchgeführt werden. In Betracht kommen beispielsweise Druckgefäße, die mit Kolonnen und Kühler ausgestattet sind, wobei überschüssiges Phosgen in einem Kühler kondensiert und als Rücklauf der Reaktionsmischung zugeführt wird, während

der abgespaltene Chlorwasserstoff kontinuierlich über den Kühler abgezogen wird. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einer Kolonne mit Sumpfkocher und Kopfkühler durch, wobei das Reaktionsgemisch kontinuierlich der Kolonne zugeführt wird und der gebildete Chlorwasserstoff am Kopf der Kolonne und das Phosgen-Isocyanatgemisch am Sumpf der Kolonne abgezogen werden. Das erhaltene Phosgen-Isocyanatgemisch kann destillativ getrennt und gereinigt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Monoisocyanate sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Textil- und Papierhilfsmitteln. Die Di- und/oder Polyisocyanate werden zur Herstellung von Polyurethankunststoffen, beispielsweise Hart-, Halbhart- und Weichschaumstoffen, Elastomeren, Lacken, Fäden, Klebstoffen und Folien verwendet.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

In 398 g flüssiges Phosgen werden bei 0°C 50 g einer pulverisierten Mischung aus 80 Teilen 2,4- und 20 Teilen 2,6-Toluyldiamin unter intensiver Durchmischung und Zerkleinerung mit einem Turrax TV 45 (Fa. Janke & Kunkel KG, Staufen/Brsg.) eingetragen. Nach einer Verweilzeit von 30 Minuten wird die gebildete Suspension in einen 600 ml Stahlautoklaven mit aufgesetztem Kühler übergeführt. Der Autoklav wird auf 150°C erhitzt, wobei der Druck durch Entspannen des fortlaufend abgespaltenen Chlorwasserstoffs am Kopf des zur Phosgenkondensation dienenden Kühlers bei 30 bis 35 bar gehalten wird. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung wird der Autoklav entspannt, wobei das überschüssige Phosgen abdestilliert. Die im gebildeten Toluyldiisocyanat gelösten Phosgenreste werden bei 100°C unter Durchleiten eines Stickstoffstroms entfernt. Nach einer Vakuumdestillation über eine einfache Destillationsbrücke werden 61 g (85,5 % der Theorie) Toluyldiisocyanatgemisch mit einer Reinheit von 99,9 % erhalten.

### Vergleichsbeispiel

In einem Glaskolben von 1000 ml Inhalt werden 50 g einer Mischung aus pulverisiertem 2,4- und 2,6-Toluyldiamin im Gewichtsverhältnis 80 : 20 in 398 g flüssiges Phosgen bei 0°C eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird hierbei mit einem schnelldrehenden Flügelrührer gut durchmischt. Nach einer Verweilzeit von 8 Stunden wird die entstandene Suspension in einen 600 ml Stahlautoklaven mit aufgesetztem Kühler übergeführt und die Reaktion bei 150°C analog den Angaben von Beispiel 1 beendet. Die Ausbeute an reinem 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanatgemisch beträgt 55,9 g (78,2 % der Theorie).

### Beispiel 2

35 g einer pulverisierten Mischung aus 2,4- und 2,6-Toluyldiamin im Gewichtsverhältnis 80 : 20 werden unter intensiver Durchmischung mit einem Tornado ET 20 (Fa. Emmendinger Maschinenbau GmbH, Emmendingen) in 398 g flüssiges Phosgen bei 0°C eingetragen. Nach 15 Minuten Verweilzeit wird das Reaktionsgemisch in den in Beispiel 1 beschriebenen Autoklaven übergeführt und die Reaktion bei 150°C weitergeführt. Der freiwerdende Chlorwasserstoff wird bei 30 bis 35 bar entspannt. Nach beendeter Umsetzung und Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 werden 43,8 g (87,6 % der Theorie) eines Toluyldiisocyanatgemischs mit einer Reinheit von 99,9 % erhalten.

### Beispiel 3

70 g einer pulverisierten Mischung aus 2,4- und 2,6-Toluyldiamin im Gewichtsverhältnis 80 : 20 werden bei 0°C in 398 g flüssiges Phosgen unter intensiver Durchmischung und Zerkleinerung mit einem Turrax TV 45 eingetragen. Nach einer Verweilzeit von 15 Minuten wird die Suspension analog den Angaben von Beispiel 1 in einem Autoklaven auf 170°C erhitzt und bei 43 bis 48 bar der freiwerdende Chlorwasserstoff entspannt. Nach Abtrennung des Phosgenüberschusses und Destillation des Polyisocyanats erhält man 86,2 g (86,2 % der Theorie) 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanatgemisch.



Beispiel 4

Zu 398 g flüssigem Phosgen läßt man unter Mischen und Zerkleinern mit einem Turrax TV 45 bei 0°C 70 g einer auf 90°C erwärmten Schmelze aus 2,4- und 2,6-Toluylendiamin im Gewichtsverhältnis 80 : 20 zutropfen. Nach einer Verweilzeit von 15 Minuten wird die Umsetzung wie in Beispiel 1 beschrieben zu Ende geführt. Man erhält 83,7 g (83,7 % der Theorie) einer Mischung aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat.

Vergleichsbeispiel

Stellt man die Mischung aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat analog den Angaben von Beispiel 4 her, verwendet jedoch anstelle eines Turrax TV 45 einen schnelldrehenden Flügelrührer, so erhält man das Produkt in einer Ausbeute von 74,3 g (74,3 % der Theorie).

Beispiel 5

Zu 400 g flüssigem Phosgen läßt man bei 0°C unter Mischen und Zerkleinern mit einem Turrax TV 45 75 g einer Polyphenyl-polymethylen-polyaminschmelze zutropfen. Nach einer Verweilzeit von 3 Stunden bei 0 bis 5°C wird die Umsetzung analog den Angaben von Beispiel 1 zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phosgens mit Hilfe eines Stickstoffstroms bei 160°C/5 mm Hg erhält man in einer Ausbeute von 84 g ein Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanatgemisch mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 30,5 % und einer Viskosität von 438 cst bei 25°C.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyisocyanaten aus organischen primären Aminen und Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß man die primären Amine mit mindestens 3 Mol Phosgen pro Aminogruppe in Abwesenheit eines Lösungsmittels mischt, wobei die Reaktionsmischung gleichzeitig auf eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$  zerkleinert wird, und die erhaltene Suspension aus Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid in Phosgen bei Temperaturen von 100 bis 180°C und Drücken von 14 bis 55 bar in die entsprechenden Isocyanate überführt.

BASF Aktiengesellschaft *u*